

179/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012828777 **Image available**

WPI Acc No: 2000-000609/200001

XRAM Acc No: C00-000213

Regenerative system for the adsorption of metabolically produced CO2

Patent Assignee: DORNIER GMBH (DOSY)

Inventor: FUNKE H; PREISS H; SCHAUER L

Number of Countries: 019 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19830470	C1	19991125	DE 1030470	A	19980708	200001 B
WO 200002643	A1	20000120	WO 99DE1792	A	19990618	200012

Priority Applications (No Type Date): DE 1030470 A 19980708

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 19830470	C1		5	B01D-053/02	
-------------	----	--	---	-------------	--

WO 200002643	A1	G		B01D-053/02	
--------------	----	---	--	-------------	--

Designated States (National): US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU

MC NL PT SE

Abstract (Basic): DE 19830470 C1

NOVELTY - A macro-porous ion exchange resin used as a bulk material is exposed to a CO2 containing environment.

DETAILED DESCRIPTION - Preferred features: The styrene polymer is cross-linked with divinyl benzene and contains primary benzylamine functional groups. The degree of cross-linking is between 2 and 10%. The porosity is from 20 to 30% with a mean pore diameter between 200 and 300Angstrom. The concentration of functional groups is between 2 and 3 moles/l.

USE - To adsorb CO2 produced metabolically in closed spaces.

ADVANTAGE - The resin has a high binding capacity for CO2 and is easily regenerated using heated water vapor at atmospheric pressure, applying a negative pressure or indeed by the passage of air free of CO2.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - Curves showing the reduction in CO2 concentration in a closed space using 3 individual adsorber beds
curve showing the CO2 levels when passing CO2 into the chamber at a constant 220 l/h. (1)

CO2 concentration at the adsorber outlet (2)

pp; 5 DwgNo 1/1

Title Terms: REGENERATE; SYSTEM; ADSORB; METABOLISM; PRODUCE

Derwent Class: A91; E36; J01

International Patent Class (Main): B01D-053/02

International Patent Class (Additional): B01J-020/26; B01J-041/04

File Segment: CPI



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 198 30 470 C 1

⑤① Int. Cl.⁶:
B 01 D 53/02

- ②① Aktenzeichen: 198 30 470.6-43
②② Anmeldetag: 8. 7. 98
④③ Offenlegungstag: -
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 25. 11. 99

DE 198 30 470 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Dornier GmbH, 88039 Friedrichshafen, DE

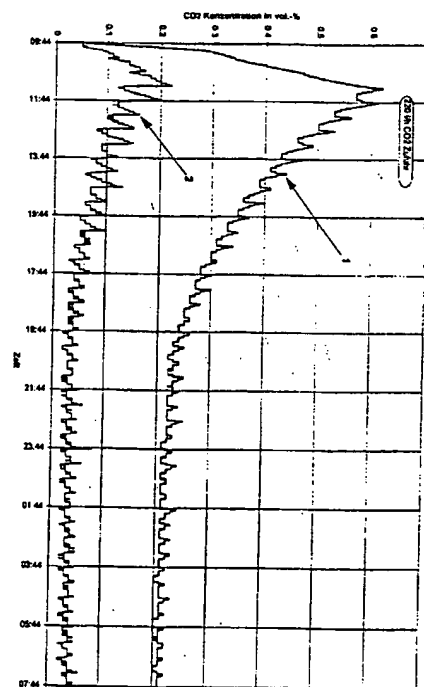
⑦② Erfinder:
Schauer, Lutz, 88048 Friedrichshafen, DE; Funke,
Helmut, 88682 Salem, DE; Preiß, Helmut, 88697
Bermatingen, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 25 19 244 C3
DE-PS 20 38 746

⑤④ Regeneratives Verfahren zur CO₂-Adsorption

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur CO₂-Adsorption, wobei ein makroporöses Ionenaustauscherharz einem CO₂ enthaltenden Medium ausgesetzt wird, und das Ionenaustauscherharz Vinylbenzol-Polymere, die mit Divinylbenzol vernetzt sind, umfaßt und primäre Benzylamine als funktionelle Gruppen enthält.



DE 198 30 470 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Adsorption von metabolisch produziertem CO_2 in bemannten geschlossenen oder teilgeschlossenen Räumen.

In bemannten geschlossenen und teilgeschlossenen Räumen reichert sich die vorhandene Atmosphäre mit metabolisch produzierten Schadstoffen an, insbesondere mit dem bei der metabolischen Atmung kontinuierlich produzierten Kohlenstoffdioxid (CO_2). Da bei höheren atmosphärischen CO_2 -Gehalten der Gasaustausch in den Alveolen der Lunge (Austausch von CO_2 gegen frischen Sauerstoff) behindert bzw. gänzlich unterbunden würde, ist es notwendig, dieses Schadgas aus der geschlossenen oder teilgeschlossenen Atmosphäre zu entfernen.

Üblicherweise wird zu diesem Zweck atmosphärische CO_2 -haltige Luft durch Filter geleitet, die als Filtermedium Substanzen enthalten (z. B. Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxyde), die das CO_2 durch chemische Umwandlung mit dem Hydroxyd in eine feste Karbonatverbindung umwandeln. Diese genannten Verfahren sind vor Ort jedoch nicht regenerierbar, d. h. daß verbrauchtes Absorbermaterial regelmäßig gegen frisches Material ersetzt werden muß. Aufgrund der dabei anfallenden recht hohen Anforderungen an die Logistik sowie der nicht unerheblichen Betriebsmittelkosten für diese nicht regenerativen Methoden zur CO_2 -Entfernung aus der Atemluft kommt der Entwicklung regenerativer Methoden eine zunehmende Bedeutung zu.

Diese arbeiten beispielsweise mit Molekularsieben oder mit Aminen, entweder als Flüssigkeit (z. B. Monoethanolamin) oder in fester Form, z. B. als Ionenaustauscherharz mit reaktiven Amingruppen.

Aus der DE-PS 20 38 746 ist ein großtechnisches Verfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid aus einem Gasgemisch bekannt, bei dem als Ionenaustauscherharz ein Gelharz eingesetzt wird, dessen polymere Matrix aus einem Polyvinylbenzol-Divinylbenzol-Mischpolymerisat besteht und mindestens einen sekundären Aminstickstoff aufweist. Die Adsorption bei diesem großtechnischen Verfahren erfolgt typischerweise bei hohen CO_2 -Partialdrücken höher 1 bar.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Adsorption von metabolisch produziertem CO_2 in bemannten, geschlossenen oder teilgeschlossenen Räumen, unter Einsatz eines regenerierbaren Ionenaustauscherharzes zu schaffen, mit dem eine hohe CO_2 -Bindung erreicht werden kann.

Diese Aufgabe wird mit dem Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungen sind Gegenstand von weiteren Ansprüchen.

Erfindungsgemäß erfolgt die CO_2 -Bindung an einem makroporösen Ionenaustauscherharz mit Vinylbenzopolymere, die mit Divinylbenzol vernetzt sind und die primäre Benzylamine als funktionelle Gruppen enthalten.

Es wurde gefunden, daß Harze mit primären Benzylamingruppen eine besonders hohe Bindefähigkeit für gasförmiges CO_2 aufweisen. Die Aufnahmekapazität des Harzes für CO_2 bei normalen atmosphärischen Bedingungen (bei ca. 20°C und ca. 50% relativer Feuchte) beträgt bei Sättigung mindestens 60 g CO_2 /kg Harz bezogen auf die Harztrockenmasse. Die aktuelle Aufnahmefähigkeit des Harzes hängt von unterschiedlichen Parametern ab, beispielsweise den thermodynamischen Randbedingungen (z. B. Temperatur, Feuchte, CO_2 -Konzentration in der Umgebung) der zu kontrollierenden Atmosphäre sowie von der Qualität des Regenerationsprozesses. Die genannten Beladungswerte konnten experimentell ermittelt und anschließend die experimentellen Resultate durch die Aufnahme von Adsorptionsisothermen bestätigt werden.

Bevorzugte Parameter des erfindungsgemäß einzusetzen-

- Vernetzungsgrad 2 bis 10%.
- Konzentration der funktionellen Gruppen zwischen 2 und 3 mol/l.
- Porosität zwischen 20 und 30%.
- mittlerer Porendurchmesser zwischen 200 und 300 Angström.

In einer vorteilhaften Ausführung wird das Ionenaustauscherharz dem CO_2 -enthaltenden Gasgemisch d. h. der in geschlossenen und teilgeschlossenen Räumen vorhandenen Atemluft ausgesetzt, indem die Luft mittels eines Lüfters durch eine Ionenaustauscherharzschüttung geführt wird. Beim Durchströmen der Schüttung werden die CO_2 -Moleküle an den funktionellen primären Benzylamingruppen auf den äußeren und den inneren Oberflächen der makroporösen Harzkügelchen (Durchmesser typischerweise im Bereich von 0,3 bis 1,3 mm) gebunden und das durchströmende Medium wird entsprechend abgereichert.

Die Regeneration des Harzes kann auf mehrere Weisen erfolgen; die Wahl der Regenerationsart hängt dabei vom aktuellen Anwendungsfall und von anderen technischen sowie logistischen Randbedingungen ab:

- Regeneration des Harzes durch Applikation von leicht überhitztem Wasserdampf bei atmosphärischen Bedingungen und dadurch bedingter Austreibung des CO_2 .
- Regeneration des Harzes durch Applikation eines Unterdrucks mit oder ohne zusätzlicher Applikation von Wärme (z. B. als Wasserdampf) und dadurch bedingter Austreibung des CO_2 .
- Regeneration des Harzes durch Applikation von erwärmter oder nicht erwärmter CO_2 freier Luft und dadurch bedingter Austreibung des CO_2 .

Bevorzugte Anwendungsgebiete sind die CO_2 -Bindung in Lebenserhaltungssystemen für Raumfahrzeuge oder Unterseeboote sowie die Klimakontrolle in Flugzeugen.

Das erfindungsgemäße einzusetzende Ionenaustauscherharz selbst sowie seine Herstellung ist in der DE-OS 25 19 244, die in soweit in die Offenbarung der vorliegenden Anmeldung miteinbezogen wird, beschrieben.

Die Herstellung des Ionenaustauscherharzes erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform durch Umsetzung der mit Divinylbenzol vernetzten Vinylbenzol-Polymere in Gegenwart von Quellungsmitteln und anschließender Verseifung, wobei die Polymere mit einem Bis-(dicarbonimidoalkyl)-äther in Gegenwart von Schwefeltrioxid zur Umsetzung gebracht werden. Durch den Verseifungsvorgang werden die Benzylamin-Gruppen in die Matrix eingebaut.

Bevorzugt werden 0,1 bis 1,5 Mol Schwefeltrioxid pro Mol Bis-(dicarbonimidoalkyl)-äther eingesetzt.

Das Schwefeltrioxid kann der Reaktionsmischung in ungelöster Form zugegeben werden. Alternativ kann das Schwefeltrioxid der Reaktionsmischung als Lösung in H_2SO_4 zugeführt werden.

Als Bis-(dicarbonimidoalkyl)-äther kann insbesondere der Bis-(phthalimidomethyl)-äther eingesetzt werden.

Anstelle der Reaktionskomponenten Bis-(dicarbonimidoalkyl)-äther und Schwefeltrioxid kann auch ein Addukt dieser Komponenten zur Reaktion eingesetzt werden.

Im folgenden werden mehrere konkrete Ausführungsbeispiele für die Herstellung eines erfindungsgemäß einzusetzenden Ionenaustauscherharzes im einzelnen beschrieben.

Beispiel 1

600 g Phthalimid, 364 g wässrige Formaldehydlösung (37%), 2400 g Äthylenchlorid und 50 ml Sodalösung (10%) wurden unter Rühren langsam erwärmt. Nach etwa 2 Stunden entstand bei ca. 73°C eine klare Lösung, die sich nach Stillsetzen des Rührens in 2 Phasen auftrennte. Die untere Äthylenchlorid-Phase wurde abgetrennt.

2500 g der so gewonnenen, wasserhaltigen N-Methylolphthalimid-Lösung (Gehalt: 530 g N-Methylolphthalimid) wurden unter leichtem Sieden unter Verwendung eines Wasserauskreisers in 2,5 Stunden entwässert. Zur Bildung von Bis-(phthalimidomethyl)-äther versetzte man mit 5 g Schwefelsäure (98%) und kreierte das Reaktionswasser in 12 Stunden aus. Anschließend wurden 200 ml Äthylenchlorid abdestilliert. Die Reaktionslösung enthielt dann 480 g Bis-(phthalimidomethyl)-äther, Spuren N-Methylolphthalimid und Phthalimid. Die so erhaltene Lösung wurde auf 20 bis 25°C abgekühlt, wobei ein Teil des Bis-(phthalimidomethyl)-äthers ausfiel. Anschließend wurde die Suspension unter Rühren und Außenkühlung bei 22 bis 30°C mit 120 g flüssigem Schwefeltrioxid versetzt. Dabei bildete sich das Schwefeltrioxid-Äther-Addukt, und es entstand eine klare Lösung. Nach dem Abklingen der Reaktionswärme wurden dem Ansatz 150 g eines mit 6% Divinylbenzol (dies kann allgemein in unterschiedlichen Isomeren vorliegen, z. B. als o-, m und/oder p-Divinylbenzol) vernetzten, makroporösen Styrolperlpolymerisates, das durch Polymerisation in Gegenwart von, bezogen auf das Monomeregericht, 70% eines C₁₂-Kohlenwasserstoffgemisches erhalten worden war, hinzugefügt. Nach Abklingen der Wärmeentwicklung ließ man in 23 Stunden bei 70°C ausreagieren.

Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsflüssigkeit abgesaugt und restliches Äthylenchlorid mit Wasserdampf abgetrieben. Das Reaktionsprodukt wurde mit 25%-iger Natronlauge 10 Stunden auf 180 bis 185°C erhitzt und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Man erhielt so 1090 ml eines Anionenaustauschers mit einem Säurebindungsvermögen von 2,21 Val/l gegenüber ⁿ/10 HCL.

S-Gehalt in der Trockensubstanz: <0,1 Gewichtsprozent.

Beispiel 2

Wurden 150 g eines mit 5% Divinylbenzol vernetzten und durch Zusatz von, bezogen auf das Monomeregewicht, 63% eines C₁₂-Kohlenwasserstoffgemisches porös gemachten Styrolpolymerisates wie in Beispiel 1 beschrieben behandelt, so erhielt man 880 ml eines Anionenaustauschers mit einem Säurebindungsvermögen von 2,97 Val/l gegenüber ⁿ/10 Hcl. S-Gehalt in der Trockensubstanz: <0,1 Gewichtsprozent.

Beispiel 3

In eine Lösung von 477 g Bis-(phthalimidomethyl)-äther in Äthylenchlorid, hergestellt wie in Beispiel 1 angegeben, wurden unter Rühren bei 25°C innerhalb von 5 Minuten 120 g flüssiges Schwefeltrioxid eingetragen. Die Lösung erwärmte sich auf 45°C. Nach Zusatz von 318 g des in Beispiel 1 verwendeten makroporösen Styrolperlpolymerisates und 1400 g Äthylenchlorid wurde der Ansatz 48 Stunden bei 20 bis 25°C verrührt und anschließend, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgearbeitet. Das gebildete Anionenaustauscherharz enthielt in der Trockenmasse 81,35% C; 9,25% N; <0,1% S. Somit verlief die Umsetzung mit dem Bis-(phthalimidomethyl)-äther praktisch vollständig (errechnet aus der Elementaranalyse).

Meßergebnisse, die bei der Durchführung der erfindungs-

gemäßen Verfahrens ermittelt worden sind, sind in dem Diagramm nach Fig. 1 dargestellt. Die beiden Kurven im Diagramm zeigen CO₂-Konzentrationsverläufe über einen längeren Zeitraum innerhalb einer geschlossenen Atmosphäre bei konstanter Zufuhr von reinem CO₂. Die obere Kurve 1 zeigt die CO₂-Konzentration in der in den Adsorber eintretenden Luft, diese Konzentration repräsentiert die aktuelle Atmosphärenkonzentration. Die untere Kurve 2 zeigt die im Auslaß der Adsorptionsanlage gemessene CO₂-Konzentration. Abhängig von der gewählten Adsorberkonfiguration und von der aktuellen CO₂-Produktionsrate stellt sich nach einiger Zeit eine annähernd konstante CO₂-Konzentration in der geschlossenen Atmosphäre ein, im Falle der im Diagramm gewählten Konfiguration liegt dieser Wert bei ca. 0,2 bis 0,22 Vol.-% CO₂. Aus dem Diagramm ist somit ersichtlich, daß das erfindungsgemäße Adsorptionsverfahren es erlaubt, unerwünscht hohe CO₂-Konzentrationen in der Atmosphäre effektiv abzubauen.

Die dem Diagramm zugrunde liegenden Randbedingungen sind wie folgt: Der Adsorber (bestehend aus drei einzelnen Adsorberbetten, von denen sich jeweils zwei im Adsorptionsmodus befinden, währenddessen das dritte Bett regeneriert wird) arbeitet in einer gegenüber außen dicht geschlossenen Kabine mit ca. 80 m³ freiem Innenluftvolumen. Die interne Atmosphäre weist normale meteorologische Bedingungen auf (20°C bei ca. 60% Feuchte). Über einen Regler wird ein konstanter CO₂-Zufluß von 220 l/h in die Kammer geleitet, dies entspricht einer mittleren CO₂-Produktionsrate die von einer 8 bis 9-köpfigen normal arbeitenden Crew freigesetzt würde. Ohne Entfernung dieser CO₂-Mengen würde die CO₂-Konzentration in der Kabine innerhalb kurzer Zeit für den Menschen kritische Werte übersteigen (nach knapp vier Stunden würde bereits eine CO₂-Konzentration von 1 Vol.-% überschritten). Durch den Einsatz des Adsorbers kann die CO₂-Konzentration innerhalb der Kabine problemlos und zuverlässig weit unterhalb kritischer Werte gehalten werden (die Grenzwerte für die CO₂-Konzentration in physiologischer Hinsicht liegen zwischen 0,2 bis zu 1 Vol.-%, abhängig von der Expositionszeit). Der Kurvenverlauf von Kurve 1 ist folgendermaßen zu erklären.

Zu Beginn des Versuchs befindet sich der Adsorber in einem undefinierten Zustand, der davon abhängig ist, wie der vorangegangene Einsatz beendet wurde. Durch Zugabe von CO₂ in die abgeschlossene Kammer steigt die entsprechende Konzentration innerhalb der Kammer kontinuierlich an. Erst nachdem das erste frische Bett (ca. 11:20 h) in Adsorption geschaltet wird, wird CO₂ aus der Atmosphäre abgereichert. Da zu Beginn eines jeden Adsorptionszyklus die Aufnahmekapazität des Adsorberharzes für CO₂ höher ist als die in die Kammer zuströmende Menge, wird mehr CO₂ im Harz gebunden als von extern zugeführt wird. Entsprechend nimmt die mittlere CO₂-Konzentration in der Kammer ab, was im weiteren Verlauf von Kurve 1 deutlich zu entnehmen ist. Mit der Zeit nimmt die Aufnahmefähigkeit des Adsorberharzes für CO₂ kontinuierlich bis theoretisch zur vollständigen Sättigung ab. Die mittlere CO₂-Konzentration in der Kammer sinkt, solange die verbleibende Aufnahmekapazität des Harzes für CO₂ höher ist als die gleichzeitig von extern zuströmende Menge an CO₂. Die mittlere CO₂-Konzentration in der Kammer stagniert, wenn sich die verbleibende Aufnahmekapazität des Harzes und zuströmende CO₂-Menge die Waage halten, bei noch weiterem Absinken der Aufnahmekapazität des Harzes bei gleichbleibender zugeführter CO₂-Menge steigt die mittlere CO₂-Konzentration in der Kammer wieder an, solange bis das nächste frische Bett in die Adsorption und gleichzeitig das gesättigte Bett in die Desorption geschaltet werden. Für den Fall, daß sich die mittlere Aufnahmekapazität und die

zugeführte CO_2 -Menge zu Waage halten, stellt sich eine konstante mittlere CO_2 -Konzentration in der Kabine ein. Wenn sich aus dieser Konstellation heraus die kontinuierlich zugeführte Menge an CO_2 erhöht oder erniedrigt, stellt sich asymptotisch ein neuer höherer oder niedrigerer Gleichgewichtszustand für die mittlere CO_2 -Konzentration in der Kabine ein.

Der Konzentrationsverlauf im Ausgang des Adsorbers (Kurve 2) folgt der Konzentration in der Kabine selbst, allerdings auf deutlich niedrigerem Niveau.

Das eingesetzte Adsorberharz wies folgende Eigenschaften auf:

Konzentration der funktionellen Gruppen: 2,4 mol/l

Porosität: 25%

mittlerer Porendurchmesser: 250 Angström

Oberfläche: (BET) 50 m^2/g

Feuchtegehalt: ca. 65 bis 70%

Temperaturstabilitätsbereich: -10 bis $+100^\circ\text{C}$.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Adsorption von metabolisch produziertem CO_2 in bemannten, geschlossenen oder teilgeschlossenen Räumen, wobei ein makroporöses Ionenaustauscherharz der in dem geschlossenen oder teilgeschlossenen Raum vorhandenen Atemluft ausgesetzt wird, und das Ionenaustauscherharz Vinylbenzol-Polymere, die mit Divinylbenzol vernetzt sind, umfaßt und primäre Benzylamine als funktionelle Gruppen enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzungsgrad des Ionenaustauscherharzes 2 bis 10% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Porosität des Ionenaustauscherharzes zwischen 20 und 30% beträgt.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Porendurchmesser des Ionenaustauscherharzes zwischen 200 und 300 Angström beträgt.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der funktionellen Gruppen des Ionenaustauscherharzes zwischen 2 und 3 mol/l beträgt.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das makroporöse Ionenaustauscherharz in Form von Schüttgut eingesetzt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

